

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-094812

(43)Date of publication of application : 16.04.1993

(51)Int.Cl.

H01M 2/16

B01D 71/26

B29C 55/02

C08J 7/00

C08J 9/00

C08J 9/36

// C08L 23:00

(21)Application number : 03-283499

(71)Applicant : TONEN CORP

(22)Date of filing : 03.10.1991

(72)Inventor : TAKITA KOTARO

KONO KOICHI

TAKASHIMA TATSUYA

TSUNEYOSHI MAMORU

(54) POLYOLEFINE MICROPOROUS MEMBRANE AND ITS MANUFACTURE, AND
SEPARATOR USING SUCH MEMBRANE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a polyolefine microporous membrane which has a sufficient strength, can be made into a thin film, and has an excellent affinity to the water and a solvent such as various sorts of organic solvents; and to obtain its manufacturing method.

CONSTITUTION: A gel form product made by quenching a solution of a multistage copolymer polyolefine including a superhigh molecular weight component and having a wide molecular weight distribution in a sheet form is subjected to a drawing process at the temperature lower than the melting point of the polyolefine +10° C. And, to the polyolefine microporous membrane made by removing the remaining solvent, a treatment by an interface activator is applied.

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-94812

(43)公開日 平成5年(1993)4月16日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 2/16	P	9270-4K		
B 0 1 D 71/26		8822-4D		
B 2 9 C 55/02		7258-4F		
C 0 8 J 7/00	C E S	7258-4F		
9/00	C E S A	8927-4F		

審査請求 未請求 請求項の数3(全 9 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平3-283499

(22)出願日 平成3年(1991)10月3日

(71)出願人 390022998

東燃株式会社

東京都千代田区一ツ橋1丁目1番1号

(72)発明者 滝田 耕太郎

埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1-3-1

東燃株式会社総合研究所内

(72)発明者 河野 公一

埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1-3-1

東燃株式会社総合研究所内

(72)発明者 高嶋 達也

埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1-3-1

東燃株式会社総合研究所内

(74)代理人 弁理士 久保田 耕平 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリオレフィン微多孔膜、その製造方法及びそれを用いた電池用セパレータ

(57)【要約】

【目的】 十分な強度を有し、薄膜とすることができ、しかも水、各種有機溶媒等の溶媒に対する親和性に優れたポリオレフィン微多孔膜、及びそれを製造する方法を提供する。

【構成】 超高分子量成分を含有し、分子量分布が広い多段重合ポリオレフィンの溶液をシート状に急冷して得られるゲル状成形物を、ポリオレフィンの融点+10℃以下の温度で延伸し、残存溶媒を除去して得られるポリオレフィン微多孔膜に界面活性剤による処理を施す。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量平均分子量 7×10^4 以上の成分を1重量%以上含有し、分子量分布（重量平均分子量/数平均分子量）が10~300のポリオレフィンからなり、厚さが0.1~50 μm で、空孔率が35~95%で、平均貫通孔径が0.001~0.2 μm であり、15mm幅の破断強度が0.2 kg以上であるポリオレフィン微多孔膜において、細孔の内部表面及び膜表面に界面活性剤による処理が施されていることを特徴とするポリオレフィン微多孔膜。

【請求項2】 重量平均分子量 7×10^4 以上の成分を1重量%以上含有し、分子量分布（重量平均分子量/数平均分子量）が10~300のポリオレフィン10~50重量%と、溶媒50~90重量%とからなる溶液を調製し、前記溶液をダイより押し出し、冷却してゲル状組成物を形成し、前記ゲル状組成物を前記ポリオレフィンの融点+10°C以下の温度で延伸し、しかる後残存溶媒を除去することにより、基材となるポリオレフィン微多孔膜を製造し、得られたポリオレフィン微多孔膜の細孔の内部表面及び膜表面を界面活性剤溶液で被覆し、続いて溶液を乾燥することを特徴とするポリオレフィン微多孔膜の製造方法。

【請求項3】 重量平均分子量 7×10^4 以上の成分を1重量%以上含有し、分子量分布（重量平均分子量/数平均分子量）が10~300のポリオレフィンからなり、厚さが0.1~50 μm で、空孔率が35~95%で、平均貫通孔径が0.001~0.2 μm であり、15mm幅の破断強度が0.2 kg以上であるポリオレフィン微多孔膜により形成され、その細孔の内部表面及び膜表面に界面活性剤による処理が施されていることを特徴とする電池用セバレータ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、超高分子量成分を含有するポリオレフィンからなる微多孔膜、それを製造する方法及びそれを用いた電池用セバレータに関し、特に水、各種の有機溶媒等との親和性に優れたポリオレフィン微多孔膜、それを製造する方法、及びそれを用いた電池用セバレータに関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】ポリオレフィン微多孔膜は、孔径分布が比較的シャープで、適度な孔径を有し、しかもある程度の薄膜化が容易であるので、電池用セバレータ、電解コンデンサ等への適用が広く行われている。このような電池用セバレータ等は、電解質溶液に対する濡れ性、保液性に優れているのが好ましい。

【0003】しかしながら、リチウム電池、電解コンデンサ等の電解質溶液は、プロピレンカーボネート、ジメトキシエタン5-ブチロラクトン、スルフォラン等の高沸点の溶媒が用いられることが多い。高沸点溶媒は一般に表面張力が高く、このため通常のポリオレフィン微多孔膜は、電解液に対する濡れ性が悪く、電池として組み上

げた際に電気抵抗値が大きくなるという問題がある。

【0004】そこで、ポリオレフィン微多孔膜に親水化処理、親溶媒処理等を施すことが行われている。このような処理としては、微多孔膜の細孔の内部表面の一部又は全部をポリエチレングリコールで被覆する方法、プロピレングリコールモノ脂肪酸エステル等の界面活性剤で細孔内を被覆する方法、有機溶剤湿潤・水置換法、物理的吸着法、親水性、親溶媒性等のモノマー等をグラフトする化学的表面変性法等が挙げられる。

【0005】一方、ポリオレフィン微多孔膜の製造方法としては、例えば異種ポリマー等の微粉体からなる孔形成剤をポリオレフィンに混合してマイクロ分散させた後、孔形成剤を抽出する混合抽出法、ポリオレフィン相を溶媒でマイクロ相分離することにより多孔構造とする相分離法、異種固体がマイクロ分散しているポリオレフィン成形体に延伸などの歪を与えることにより、異種固体間を界面破壊して多孔化する延伸法などが、従来から用いられている。しかし、これらの方法では通常分子量が50万未満程度のポリオレフィンが用いられるため、延伸による薄膜化及び高強度化には限界があった。

【0006】また高強度及び高弾性のフィルムに成形し得る超高分子量ポリオレフィンが開発され、これによる高強度の微多孔膜の製造が種々提案された。しかしながら、この方法では、高倍率の延伸ができないという欠点があった。このように従来のポリオレフィン微多孔膜では、電池用セバレータとして十分な強度を有し、かつ薄膜化されたものとするのが困難である。

【0007】したがって、本発明の目的は、十分な強度を有し、薄膜とすることができ、しかも水、各種有機溶媒等の溶媒に対する親和性に優れたポリオレフィン微多孔膜、及びそれを製造する方法を提供することである。

【0008】また、本発明のもう一つの目的は、上記ポリオレフィン微多孔膜を用いた電池用セバレータを提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記目的に鑑み鋭意研究の結果、本発明者らは、超高分子量成分を含有し、分子量分布（重量平均分子量/数平均分子量）が所定の範囲内にあるポリオレフィンの溶液をシート状に成形し、急冷して得られるゲル状シートに所定の温度で少なくとも1軸方向に延伸を施すことにより得られる微多孔膜は、薄膜で十分な強度を有しており、それに界面活性剤による処理を施したものは、水、各種有機溶媒に対する親和性に優れており、電池用セバレータとして優れた性能を発揮することを見出し、本発明に想到した。

【0010】すなわち、本発明のポリオレフィン微多孔膜は、重量平均分子量 7×10^4 以上の成分を1重量%以上含有し、分子量分布（重量平均分子量/数平均分子量）が10~300のポリオレフィンからなり、厚さが0.1~50 μm で、空孔率が35~95%で、平均貫通孔径が0.00

1~0.2 μm であり、15mm幅の破断強度が0.2 kg以上であるポリオレフィン微多孔膜において、細孔の内部表面及び膜表面に界面活性剤による処理が施されていることを特徴とする。

【0011】また、上記ポリオレフィン微多孔膜を製造する本発明の方法は、重量平均分子量 7×10^5 以上の成分を1重量%以上含有し、分子量分布（重量平均分子量/数平均分子量）が10~300のポリオレフィン10~50重量%と、溶媒50~90重量%とからなる溶液を調製し、前記溶液をダイより押出し、冷却してゲル状組成物を形成し、前記ゲル状組成物を前記ポリオレフィンの融点+10℃以下の温度で延伸し、しかる後残存溶媒を除去することにより、基材となるポリオレフィン微多孔膜を製造し、得られたポリオレフィン微多孔膜の細孔の内部表面及び膜表面を界面活性剤溶液で被覆し、続いて溶液を乾燥することを特徴とする。

【0012】さらに、本発明の電池用セパレータは、重量平均分子量 7×10^5 以上の成分を1重量%以上含有し、分子量分布（重量平均分子量/数平均分子量）が10~300のポリオレフィンからなり、厚さが0.1~50 μm で、空孔率が35~95%で、平均貫通孔径が0.001~0.2 μm であり、15mm幅の破断強度が0.2 kg以上であるポリオレフィン微多孔膜により形成され、その細孔の内部表面及び膜表面に界面活性剤による処理が施されていることを特徴とする。

【0013】本発明を以下詳細に説明する。まず、本発明のポリオレフィン微多孔膜について説明する。本発明のポリオレフィン微多孔膜は、重量平均分子量 7×10^5 以上の超高分子量成分を1重量%以上含有し、分子量分布（重量平均分子量/数平均分子量）が特定の範囲内にあるポリオレフィンからなる。

【0014】上記ポリオレフィンの重量平均分子量/数平均分子量は10~300、好ましくは12~250である。重量平均分子量/数平均分子量が10未満では、平均分子鎖長が大きく、溶解時の分子鎖同志の絡み合い密度が高くなるため、高濃度溶液の調製が困難である。また300を超えると、延伸時に低分子量成分の破断が起りやすく、得られる膜の強度が低い。

【0015】なお、分子量分布の尺度として用いられる重量平均分子量/数平均分子量の比は、大きいほど分子量分布の幅が広いことを意味する。

【0016】本発明においては、ポリオレフィンの重量平均分子量/数平均分子量を10~300と、通常の超高分子量ポリオレフィン自身の重量平均分子量/数平均分子量（通常6程度）よりも大きく設定している。この結果、分子量分布は低分子量側へと広がりをみせるため、高濃度のポリオレフィン溶液の調製が可能となる。

【0017】また上記ポリオレフィン中に重量平均分子量 7×10^5 以上の成分が1重量%未満では、延伸性の向上に寄与する超高分子量ポリオレフィンの分子鎖の絡み

合いがほとんど形成されず、高強度の微多孔膜を得ることができない。一方、超高分子量成分の含有率の上限は特に限定的ではないが、90重量%を超えると目的とするポリオレフィン溶液の高濃度化が困難となるため好ましくない。

【0018】このポリオレフィンは、上記分子量及び分子量分布を有していれば、単独のポリオレフィンか、2種以上のポリオレフィンからなる組成物のどちらでもよい。

【0019】単独のポリオレフィンの場合、例えば重量平均分子量 7×10^5 以上の超高分子量成分を1重量%以上含有し、分子量分布（重量平均分子量/数平均分子量）が10~300となるように多段重合することにより製造することができる。多段重合としては、二段重合により超高分子量部分と低分子量部分を製造するのが好ましい。

【0020】またポリオレフィン組成物（混合物）の場合、重量平均分子量が 7×10^5 以上の超高分子量ポリオレフィンと、重量平均分子量が 7×10^5 未満のポリオレフィンとを重量平均分子量/数平均分子量が上記範囲となるように適量混合することによって得ることができる。

【0021】組成物の場合、超高分子量ポリオレフィンは、重量平均分子量が 7×10^5 以上、好ましくは $1 \times 10^6 \sim 15 \times 10^6$ のものである。重量平均分子量が 7×10^5 未満では、最大延伸倍率が低く、目的の微多孔膜が得られない。一方、上限は特に限定的ではないが 15×10^6 を超えるものは、ゲル状成形物の形成において、成形性に劣る。

【0022】このような超高分子量ポリオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセンなどを重合した結晶性の単独重合体、2段重合体、又は共重合体及びこれらのブレンド物等が挙げられる。これらのうち超高分子量ポリエチレン、特に高密度の超高分子量ポリエチレンが好ましい。

【0023】また上記超高分子量ポリオレフィンのポリオレフィン組成物中の含有量は、ポリオレフィン組成物全体を100重量%として、1重量%以上である。超高分子量ポリオレフィンの含有量が1重量%未満では、延伸性の向上に寄与する超高分子量ポリオレフィンの分子鎖の絡み合いがほとんど形成されず、高強度の微多孔膜を得ることができない。一方、上限は特に限定的ではないが、90重量%を超えると目的とするポリオレフィン溶液の高濃度化が困難となるため好ましくない。

【0024】またポリオレフィン組成物中の超高分子量ポリオレフィン以外のポリオレフィンは、重量平均分子量が 7×10^5 未満のものであるが、重量平均分子量の下限としては 1×10^4 である。重量平均分子量が 1×10^4 未満のポリオレフィンを用いると、延伸時に破断が起りやすく、目的の微多孔膜が得られない。特に重量平均

分子量が 1×10^4 以上 7×10^4 未満のポリオレフィンを超高分子量ポリオレフィンに配合するのが好ましい。

【0025】このようなポリオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセンなどを重合した結晶性の単独重合体、2段重合体、又は共重合体、及びこれらのブレンド物等が挙げられる。特にエチレンを主体とする重合体である高密度ポリエチレンが好ましい。

【0026】なお、上述したようなポリオレフィンには、必要に応じて、酸化防止剤、紫外線吸収剤、滑剤、アンチブロッキング剤、顔料、染料、無機充填剤などの各種添加剤を、本発明の目的を損なわない範囲で添加することができる。

【0027】次に、本発明のポリオレフィン微多孔膜の製造方法について説明する。

【0028】原料となるポリオレフィンの高濃度溶液は、上述のポリオレフィンを溶媒に加熱溶解することにより調製する。この溶媒としては、ポリオレフィンを十分に溶解できるものであれば特に限定されない。例えば、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、パラフィン油などの脂肪族または環式の炭化水素、あるいは沸点がこれらに対応する鉱油留分などが挙げられるが、溶媒含有量が安定なゲル状成形物を得るためには、パラフィン油のような不揮発性の溶媒が好ましい。

【0029】加熱溶解は、ポリオレフィンが溶媒中で完全に溶解する温度で攪拌しながら行う。その温度は使用する重合体及び溶媒により異なるが、例えばポリエチレンの場合には $140 \sim 250^\circ\text{C}$ の範囲である。また、ポリオレフィン溶液の濃度は、 $10 \sim 50$ 重量%、好ましくは $10 \sim 40$ 重量%である。濃度が 10 重量%未満では、使用する溶媒量が多く経済的でないばかりか、シート状に成形する際に、ダイス出口で、スウェルやネックインが大きくなりシートの成形が困難となる。一方、濃度が 50 重量%を超えると、均一な溶液の調製が困難となる。なお、加熱溶解にあたってはポリオレフィンの酸化を防止するために酸化防止剤を添加するのが好ましい。

【0030】次にこのポリオレフィンの加熱溶液をダイスから押し出して成形する。ダイスは、通常長方形の口金形状をしたシートダイスが用いられるが、2重円筒状の中空系ダイス、インフレーションダイス等も用いることができる。シートダイスを用いた場合のダイスギャップは通常 $0.1 \sim 5\text{mm}$ であり、押し出し成形時には $140 \sim 250^\circ\text{C}$ に加熱される。この際押し出し速度は、通常 $20 \sim 30\text{cm/分}$ 乃至 $2 \sim 3\text{m/分}$ である。

【0031】このようにしてダイスから押し出された溶液は、冷却することによりゲル状物に成形される。冷却は少なくともゲル化温度以下までは 50°C/分 以上の速度で行うのが好ましい。冷却速度が遅いと結晶化度が上昇し、延伸に適したゲル状物となりにくい。冷却方法としては、冷風、冷却水、その他の冷却媒体に直接接触させ

る方法、冷媒で冷却したロールに接触させる方法等を用いることができる。なおダイスから押し出された溶液は、冷却前あるいは冷却中に、 $1 \sim 10$ 、好ましくは $1 \sim 5$ の引取比で引き取るのが好ましい。引取比が 10 以上になるとネックインが大きくなり、また延伸時に破断を起しやすくなり好ましくない。

【0032】次にこのゲル状成形物を延伸する。延伸は、ゲル状成形物を加熱し、通常のテンター法、ロール法、インフレーション法、圧延法もしくはこれらの方法の組合せによって所定の倍率で行う。2軸延伸が好ましく、縦横同時延伸または逐次延伸のいずれでもよいが、特に同時2軸延伸が好ましい。

【0033】延伸温度は、使用するポリオレフィンの融点 $+10^\circ\text{C}$ 以下、好ましくは結晶分散温度から結晶融点未満の範囲である。例えば、多段重合ポリエチレンの場合には $90 \sim 140^\circ\text{C}$ で、より好ましくは $100 \sim 130^\circ\text{C}$ の範囲である。延伸温度が融点 $+10^\circ\text{C}$ を超える場合は、樹脂の溶解により分子鎖の配向ができない。また、延伸温度が結晶分散温度未満では、樹脂の軟化が不十分で、延伸中破断し易く、高倍率の延伸ができない。

【0034】また、延伸倍率は原反の厚さによって異なるが、1軸方向で少なくとも2倍以上、好ましくは $3 \sim 30$ 倍であり、面倍率で 10 倍以上、好ましくは $15 \sim 400$ 倍である。面倍率が 10 倍未満では延伸が不十分で高弾性、高強度の微多孔膜が得られない。一方、面倍率が 400 倍を超えると、延伸装置、延伸操作などの点で制約が生じる。

【0035】得られた延伸成形物は、溶剤で洗浄することにより残留する溶媒を除去する。洗浄溶剤としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの炭化水素、塩化メチレン、四塩化炭素などの塩素化炭化水素、三フッ化エタンなどのフッ化炭化水素、ジエチルエーテル、ジオキサンなどのエーテル類などの易揮発性のものを用いることができる。これらの溶剤は、ポリオレフィンの溶解に用いた溶媒に応じて適宜選択し、単独でもしくは混合して用いる。溶媒除去方法としては、洗浄溶剤に浸漬して抽出する方法、洗浄溶剤をシャワーする方法、またはこれらの組合せなどがある。

【0036】上述のような洗浄は、延伸成形物中の残留溶媒が 1 重量%未満になるまで行う。その後洗浄溶剤を乾燥するが、洗浄溶剤の乾燥方法は加熱乾燥、風乾などの方法で行うことができる。乾燥した延伸成形物は、結晶分散温度～融点の温度範囲で熱固定することが望ましい。

【0037】このようにして得られたポリオレフィン微多孔膜に対して、界面活性剤による処理を施す。上記界面活性剤としては、例えば電池用セバレータとして使用する場合には、イオンの移動を妨げず、粘性が低い方がよいことから、ノニオン系界面活性剤を用いるのが好ましい。ノニオン系界面活性剤としては、ポリオキシエチ

レンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルアルエーテル類、脂肪酸モノグリセリド、ソルビタン脂肪酸エステル等が挙げられる。これらのうちでは、特にポリオキシエチレンアルキルエーテル類が好ましい。

【0038】上述したような界面活性剤による表面処理（界面活性剤による被覆）は、細孔の内部表面及び膜表面の両方に対して行う。表面処理方法としては、①界面活性剤溶液に微多孔膜を浸漬した後、乾燥させる方法、②界面活性剤溶液を微多孔膜に噴霧した後、乾燥させる方法、③界面活性剤の溶液をコーティングする方法等が挙げられる。

【0039】界面活性剤の溶液は、溶液全体を100重量%として0.1～10重量%の濃度とするのが好ましい。界面活性剤の濃度が0.1重量%未満では、微多孔膜を十分に親水化、親溶媒化するのが困難であり、また10重量%を超えると、細孔への界面活性剤の導入量が過剰となり好ましくない。なお、上記界面活性剤溶液の溶媒としては、界面活性剤を溶解しうるものであれば特に制限はないが、揮発性を有するものが好ましく、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類、脱イオン水、あるいは適当な濃度に調整したアルコール水溶液等が好ましい。

【0040】また、乾燥はテンター式熱風乾燥機、ロール式加熱乾燥機、風乾法等により、使用するポリオレフィンの融点以下で溶媒の沸点以上の温度で行うのが好ましい。

【0041】なお、界面活性剤溶液を乾燥する際に、少なくとも1軸方向延伸し、その後若干のリラックスをかけながら熱セットを行ってもよい。このように、乾燥時に延伸し、熱セットを行えば、孔径及び孔径分布を調節することができるため、透気性能、透水性能、空孔率等を適宜制御することができる。

【0042】この場合の延伸は、使用するポリオレフィンの結晶分散温度以下で室温以上の温度で行うのが好ましい。延伸温度が結晶分散温度を超えると、局部延伸を起こし、膜厚が不均一になりやすい。また室温以下では、延伸効率が著しく低下するため好ましくない。また延伸倍率については、面倍率で1.1～5倍程度が好ましい。延伸倍率が5倍を超えると、延伸に伴い微細なクラックが生じ、得られる微多孔膜の膜強度が低下するため好ましくない。

【0043】また熱セット温度は、使用するポリオレフィンの結晶分散温度～融点+10℃とするのが好ましい。熱セット温度が結晶分散温度未満では、熱セットによる効果が発現せず、また融点+10℃を超えると、膜の溶融により細孔が閉塞してしまうため好ましくない。熱セットの時間は、延伸倍率により、適宜設計すればよいが、30秒以上行うのが好ましい。熱セットの時間が、30秒未満では微多孔膜に十分な熱量を付与することができず、

熱収縮を生じやすいため好ましくない。さらにリラックスの程度は、約30%以下であればよい。30%を超えると、収縮が過剰となり、透気性能が著しく低下するため、好ましくない。

【0044】以上のようにして製造したポリオレフィン微多孔膜は、空孔率が35～95%で、平均貫通孔径が0.001～0.2μmで、かつ15mm幅の破断強度が0.2kPa以上である。さらに界面活性剤による処理により、濡れ指数（JIS 6768により測定）が55dyn/cm以上であり、未処理のポリオレフィン微多孔膜のそれ（濡れ指数30dyn/cm程度）と比較して大幅に向上したものとすることができる。またポリオレフィン微多孔膜の厚さは、適宜選択しうるが、一般に0.1～50μmであり、好ましくは2～40μmにすることができる。

【0045】

【作用】本発明のポリオレフィン微多孔膜は、超高分子量成分を含有し、分子量分布（重量平均分子量/数平均分子量）が所定の範囲内にあるポリオレフィンの溶液をシート状に成形し、急冷して得られるゲル状シートに所定の温度で少なくとも1軸方向に延伸を施すことにより、微多孔膜を形成し、それに界面活性剤による処理を施してなるので、薄膜で十分な膜強度を有するとともに、水、各種有機溶媒等に対する親和性に優れており、電池用セパレータとして優れた性能を発揮する。

【0046】このような効果が得られる理由については必ずしも明らかではないが、基材となる微多孔膜として、強度的に極めて優れた薄膜を使用するとともに、これに界面活性剤（特にノニオン系界面活性剤）による処理を施すことにより、膜強度が低下せず、水、各種有機溶媒に対する親和性が向上するためであると考えられる。

【0047】

【実施例】以下に本発明の実施例を示す。なお、実施例における試験方法は次の通りである。

- (1) 分子量及び分子量分布：ウォーターズ（社）製のGPC装置を用い、カラムに東ソー（株）製GMH-6、溶媒にO-ジクロロベンゼンを使用し、温度135℃、流量1.0 ml/分にて、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法により測定。
- (2) 破断荷重：幅10mmの短冊状試験片の破断荷重をASTM D882 に準拠して測定。
- (3) フィルムの厚さ：断面を走査型電子顕微鏡により測定。
- (4) 透気度：JIS P8117 に準拠。
- (5) 透水性：微多孔膜を平膜モジュールに組み込み、蒸留水/エタノール混合液（容積比 50/50）により親水化処理を行い、蒸留水で十分に洗浄した後、380mmHgの水圧をかけたときの濾液の透過量を測定して求めた。
- (6) 溶媒親和性評価：
 - ①濡れ指数：JIS 6768に準拠して測定。

②水に対する濡れ性：サンプルを水平面上に置き、上から蒸留水を滴下して、この際に、蒸留水がサンプルの反対側の面（下面）に到達するまでの時間（秒）を測定し、以下の基準により評価した。

◎：瞬時（0.5秒未満）

△：0.5～2秒

×：2秒を超えるもの

③γ-ブチロラクトンに対する濡れ性：蒸留水の代わりにγ-ブチロラクトンを使用した以外は上記②の評価試験と同様の方法により、評価を行った。

(7) 平均孔径：上記(5)で記載したモジュールを用いて、380 mmHgの差圧下で0.05重量%のブルラン（昭和電工（株）製）の水溶液を循環させ、濾液中に含まれるブルランの濃度を示差屈折率測定から求め、下記の式(1)により阻止率が50%になるブルランの分子量を計算し、その値から、下記Floryの式(2)～(3)により、孔径を算出した。

ブルランの阻止率 = $\{1 - (\text{濾液中のブルラン濃度} / \text{原液中のブルラン濃度})\} \times 100 \dots (1)$

溶液状態にある鎖状高分子は球状の糸まり状で、その直径dは、分子鎖の両末端の2乗平均距離 $\langle r^2 \rangle$ に対して、近似的に

$$\{d/2\}^2 = \langle r^2 \rangle \dots (2)$$

の関係にあると考えられる。高分子溶液における粘性と分子鎖の広がりに関するFloryの理論によると、高分子の種類に無関係に

$$[\eta]M = 2.1 \times 10^{-2} \langle r^2 \rangle^{1/2} \dots (3)$$

が成立するので、式(2)及び(3)により、固有粘度

$[\eta]$ の測定値と、阻止率が50%になる分子量Mとから、鎖状高分子の直径dを算出することができる。このdをポリエチレン微多孔膜の平均孔径とした。

(8) 孔径分布：上記(7)と同じ方法により、阻止率が90%となるブルランの分子量の値から同様に孔径を算出して最大孔径とし、この最大孔径の値を用いて、最大孔径÷平均孔径の値により算出した。

(9) 空孔率：水銀ポロシメータで測定。

【0048】実施例1

重量平均分子量(Mw)が 9.0×10^4 で、分子量分布(重量平均分子量/数平均分子量)=195で、分子量 7×10^4 以上の成分の割合が21重量%の2段重合ポリエチレン15重量部と、流動パラフィン(64cst/40°C)85重量部とを混合し、2段重合ポリエチレンの溶液を調製した。次にこのポリエチレンの溶液100重量部に、2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール(「BHT」、住友化学工業(株)製)0.125重量部と、テトラキス[メチレン-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシルフェニル)-プロピオネート]メタン(「イルガノックス1010」、チバガイギー製)0.25重量部とを酸化防止剤として加えて混合した。この混合液を攪拌機付のオートクレーブに充填して、200°Cで90分間攪拌し、均一な溶液を得た。

【0049】この溶液を直径45mmの押出機のTダイから押出し、冷却ロールで引取りながらゲル状シートを成形した。

【0050】得られたシートを2軸延伸機にセットして、温度115°C、延伸速度0.5 m/分で5×5倍に同時2軸延伸を行った。得られた延伸膜を塩化メチレンで洗浄して、残留する流動パラフィンを抽出除去した後、乾燥してポリエチレン微多孔膜を得た。

10 【0051】このポリエチレン微多孔膜を、界面活性剤溶液(ポリオキシエチレンラウリルエーテル(エマルゲン108 花王(株)製)4重量%溶液(溶媒、エタノール：水=4：1))に3秒間浸漬し、テンター式の乾燥機を用いて90°Cで3分間、膜の収縮を防止しながら乾燥し、親水化ポリエチレン微多孔膜を製造した。

【0052】得られたポリエチレン微多孔膜の破断荷重、膜厚、透気度、平均孔径の測定、濡れ指数、水に対する濡れ性、γ-ブチロラクトンに対する濡れ性の評価を行った。結果を第1表に示す。

【0053】実施例2

20 重量平均分子量 2.0×10^6 の超高分子量ポリエチレン13重量%と、重量平均分子量(Mw) 3.9×10^4 の高密度ポリエチレン87重量%とからなるMw/Mn=12の原料樹脂組成物(組成物の重量平均分子量 4.9×10^4 、分子量 7.0×10^4 以上の割合57重量%)15重量部と、流動パラフィン(64cst/40°C)85重量部とを混合し、ポリエチレン組成物の溶液を調製した。次にこのポリエチレン組成物の溶液100重量部に、2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール(「BHT」、住友化学工業(株)製)0.125重量部と、テトラキス[メチレン-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシルフェニル)-プロピオネート]メタン(「イルガノックス1010」、チバガイギー製)0.25重量部とを酸化防止剤として加えて混合した。この混合液を攪拌機付のオートクレーブに充填して、200°Cで90分間攪拌し、均一な溶液を得た。

【0054】この溶液を直径45mmの押出機のTダイから押出し、冷却ロールで引取りながらゲル状シートを成形した。

【0055】得られたシートを2軸延伸機にセットして、温度115°C、延伸速度0.5 m/分で5×5倍に同時2軸延伸を行った。得られた延伸膜を塩化メチレンで洗浄して、残留する流動パラフィンを抽出除去した後、乾燥してポリエチレン微多孔膜を得た。

40 【0056】このポリエチレン微多孔膜を、界面活性剤溶液(ポリオキシエチレンラウリルエーテル(エマルゲン108 花王(株)製)4重量%エタノール溶液)に3秒間浸漬し、テンター式の乾燥機を用いて90°Cで、1軸方向に1.5倍に延伸しながら乾燥した。乾燥後、120°Cで1分間熱セットすることにより、微多孔膜の平均孔径を拡大し、空孔率及び透気性能の向上した親水化ポリエチレン微多孔膜を製造した。

【0057】得られたポリエチレン微多孔膜の破断荷重、膜厚、透気度、平均孔径の測定、濡れ指数、水に対する濡れ性、 γ -ブチロラクトンに対する濡れ性の評価を行った。結果を第1表に示す。

【0058】実施例3

実施例2で得られたポリエチレン微多孔膜（未処理のもの）を、界面活性剤溶液（ポリオキシエチレンラウリルエーテル（エマルゲン108 花王（株）製）2重量部と、ソルビタンモノラウレート（エマゾールL10F 花王（株）製）1重量部との混合液の3重量%エタノール溶液）に3秒間浸漬し、テンター式の乾燥機を用いて、90℃で1軸方向に2.0倍に延伸しながら乾燥した。乾燥後、120℃で1分間熱セットすることにより、微多孔膜の平均孔径を拡大し、空孔率及び透気性能の向上した親水化ポリエチレン微多孔膜を製造した。

【0059】得られたポリエチレン微多孔膜の破断荷重、膜厚、透気度、平均孔径の測定、濡れ指数、水に対する濡れ性、 γ -ブチロラクトンに対する濡れ性の評価を行った。結果を第1表に示す。

【0060】実施例4

重量平均分子量（Mw）が 9.0×10^4 で、分子量分布（重量平均分子量/数平均分子量）= 78.2で、分子量 7×10^4 以上の成分の割合が32重量%の2段重合ポリエチレン15重量部と、流動パラフィン（64cst/40℃）85重量部とを混合し、2段重合ポリエチレンの溶液を調製した。次にこのポリエチレンの溶液100重量部に、2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール（「BHT」、住友化学工業（株）製）0.125重量部と、テトラキス〔メチレン-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシルフェニル)-プロピオネート〕メタン（「イルガノックス1010」、チバガイギー製）0.25重量部とを酸化防止剤として加えて混合した。この混合液を攪拌機付のオートクレーブに充填して、200℃で90分間攪拌し、均一な溶液を得た。

【0061】この溶液を直径45mmの押出機のTダイから押出し、冷却ロールで引取りながらゲル状シートを成形した。

【0062】得られたシートを2軸延伸機にセットして、温度115℃、延伸速度0.5 m/分で5×5倍に同時2軸延伸を行った。得られた延伸膜を塩化メチレンで洗浄して、残留する流動パラフィンを抽出除去した後、乾燥してポリエチレン微多孔膜を得た。

【0063】このポリエチレン微多孔膜を、界面活性剤溶液（ポリオキシエチレンラウリルエーテル（エマルゲン108 花王（株）製）4重量%水溶液に3秒間浸漬し、テンター式の乾燥機を用いて90℃で3分間、膜の収縮を防止しながら乾燥し、親水化ポリエチレン微多孔膜を製造した。

【0064】得られたポリエチレン微多孔膜の破断荷重、膜厚、透気度、平均孔径の測定、濡れ指数、水に対する濡れ性、 γ -ブチロラクトンに対する濡れ性の評価

を行った。結果を第1表に示す。

【0065】実施例5

重量平均分子量 2.0×10^5 の超高分子量ポリエチレン13重量%と、重量平均分子量（Mw） 2.9×10^4 の高密度ポリエチレン87重量%とからなるMw/Mn=32.4の原料樹脂組成物（組成物の重量平均分子量 4.5×10^4 、分子量 7.0×10^4 以上の割合52重量%）15重量部と、流動パラフィン（64cst/40℃）85重量部とを混合し、ポリエチレン組成物の溶液を調製した。次にこのポリエチレン組成物の溶液100重量部に、2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール（「BHT」、住友化学工業（株）製）0.125重量部と、テトラキス〔メチレン-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシルフェニル)-プロピオネート〕メタン（「イルガノックス1010」、チバガイギー製）0.25重量部とを酸化防止剤として加えて混合した。この混合液を攪拌機付のオートクレーブに充填して、200℃で90分間攪拌し、均一な溶液を得た。

【0066】この溶液を直径45mmの押出機のTダイから押出し、冷却ロールで引取りながらゲル状シートを成形した。

【0067】得られたシートを2軸延伸機にセットして、温度115℃、延伸速度0.5 m/分で5×5倍に同時2軸延伸を行った。得られた延伸膜を塩化メチレンで洗浄して、残留する流動パラフィンを抽出除去した後、乾燥してポリエチレン微多孔膜を得た。

【0068】このポリエチレン微多孔膜を、界面活性剤溶液（ポリオキシエチレンラウリルエーテル（エマルゲン108 花王（株）製）5重量%エタノール溶液）に3秒間浸漬し、テンター式の乾燥機を用いて90℃で、1軸方向に1.5倍に延伸しながら乾燥した。乾燥後、120℃で1分間熱セットすることにより、微多孔膜の平均孔径を拡大し、空孔率及び透気性能の向上した親水化ポリエチレン微多孔膜を製造した。

【0069】得られたポリエチレン微多孔膜の破断荷重、膜厚、透気度、平均孔径の測定、濡れ指数、水に対する濡れ性、 γ -ブチロラクトンに対する濡れ性の評価を行った。結果を第1表に示す。

【0070】実施例6

重量平均分子量 2.0×10^5 の超高分子量ポリエチレン13重量%と、重量平均分子量（Mw） 1.2×10^4 の高密度ポリエチレン87重量%とからなるMw/Mn=127.5の原料樹脂組成物（組成物の重量平均分子量 2.7×10^4 、分子量 7.0×10^4 以上の割合42重量%）15重量部と、流動パラフィン（64cst/40℃）85重量部とを混合し、ポリエチレン組成物の溶液を調製した。次にこのポリエチレン組成物の溶液100重量部に、2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール（「BHT」、住友化学工業（株）製）0.125重量部と、テトラキス〔メチレン-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシルフェニル)-プロピオネート〕メタン（「イルガノックス1010」、チバガイギー製）0.25重量部とを

酸化防止剤として加えて混合した。この混合液を攪拌機付のオートクレーブに充填して、200℃で90分間攪拌し、均一な溶液を得た。

【0071】この溶液を直径45mmの押出機のTダイから押出し、冷却ロールで引取りながらゲル状シートを成形した。

【0072】得られたシートを2軸延伸機にセットして、温度115℃、延伸速度0.5 m/分で5×5倍に同時2軸延伸を行った。得られた延伸膜を塩化メチレンで洗浄して、残留する流動パラフィン抽出除去した後、乾燥してポリエチレン微多孔膜を得た。

【0073】このポリエチレン微多孔膜を、界面活性剤溶液（ポリオキシエチレンラウリルエーテル（エマルゲン108 花王（株）製）1重量%エタノール溶液）に3秒間浸漬し、テンター式の乾燥機を用いて90℃で、1軸方*

*向に1.5倍に延伸しながら乾燥した。乾燥後、120℃で1分間熱セットすることにより、微多孔膜の平均孔径を拡大し、空孔率及び透気性能の向上した親水化ポリエチレン微多孔膜を製造した。

【0074】得られたポリエチレン微多孔膜の破断荷重、膜厚、透気度、平均孔径の測定、濡れ指数、水に対する濡れ性、γ-ブチロラクトンに対する濡れ性の評価を行った。結果を第1表に示す。

【0075】比較例1

実施例2で得られた未処理のポリエチレン微多孔膜について、破断荷重、膜厚、透気度、平均孔径の測定、濡れ指数、水に対する濡れ性、γ-ブチロラクトンに対する濡れ性の測定を行った。結果を第1表に示す。

【0076】

第1表

物性	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
破断荷重 (kgf/10mm幅)	2.3	2.7	3.0	2.2
膜厚 (μm)	25	25	25	25
透気度 (秒/100cc)	500	200	58	500
平均孔径 (μm)	0.03	0.04	0.05	0.03
空孔率 (%)	50	60	70	50
濡れ指数 (dyn/cm)	56	56	56	56
濡れ性の評価				
水	◎	◎	◎	◎
γ-ブチロラクトン	◎	◎	◎	◎

注) *: 界面活性剤をエタノールで洗浄した後の膜に対して試験を行った。

【0077】

第1表 (続き)

物性	実施例5	実施例6	比較例1
破断荷重 (kgf/10mm幅)	2.5	2.8	2.7
膜厚 (μm)	25	25	25
透気度 (秒/100cc)	500	480	500
平均孔径 (μm)	0.03	0.03	0.03
空孔率 (%)	50	50	50
濡れ指数 (dyn/cm)	56	55	30
濡れ性の評価			
水	◎	◎	×
γ-ブチロラクトン	◎	○	×

注) *: 界面活性剤をエタノールで洗浄した後の膜に対して試験を行った。

【0078】第1表から明らかなように、本発明のポリエチレン微多孔膜は、濡れ指数が55dyn/cm以上であり、水及びγ-ブチロラクトンに対する濡れ性に著しく優れており、かつ十分な大きさの破断荷重を有するものであった。しかも、製造条件により、透気度の調整が自在であり、電池用セパレータとして極めて優れた特性を有

していることがわかる。

【0079】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明のポリオレフィン微多孔膜は、超高分子量成分を含有し、分子量分布（重量平均分子量/数平均分子量）が所定の範囲にあるポリオレフィンの溶液をシート状に成形し、急冷し

て得られるゲル状シートに特定の温度で少なくとも1軸方向に延伸を施し、得られた微多孔膜に界面活性剤による処理を施してなるので、薄膜で十分な膜強度を有するとともに水、各種有機溶媒等に対する親和性に優れており、電池用セパレータとして優れた性能を発揮する。 *

*【0080】このような本発明のポリオレフィン微多孔膜は、電池用セパレータの他、電解コンデンサー用隔膜、超精密濾過膜、限外濾過膜、各種フィルター、透湿防水衣料用多孔質膜等の各種用途にも好適である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 8 J 9/36

C E S

7148-4F

// C 0 8 L 23:00

(72)発明者 恒吉 衛

埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1-3-1

東燃株式会社総合研究所内